

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D	16 SEP 2004
WIPO	PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 43 728.2

**Anmeldetag:** 22. September 2003

**Anmelder/Inhaber:** Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Zinkoxidpulver

**IPC:** C 01 G, A 61 K, B 01 J

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 04. März 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
**Der Präsident**  
 Im Auftrag

**PRIORITY DOCUMENT**  
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
 COMPLIANCE WITH  
 RULE 17.1(a) OR (b)

**zinkoxidpulver**

Gegenstand der Erfindung ist ein Zinkoxidpulver, dessen Herstellung und Verwendung.

5 Zinkoxidpulver finden Verwendung in Farben, Lacken, in Harzen und Fasern. Ein wichtiges Segment stellt die Verwendung von Zinkoxidpulvern im kosmetischen Bereich, besonders als Bestandteil von Sonnenschutzformulierungen, dar.

10 Prinzipiell stehen zwei Möglichkeiten zur Synthese von Zinkoxidpulvern zur Verfügung, nasschemische Prozesse und Gasphasenprozesse. In der Regel dienen bei den nasschemischen Prozessen solche Zinkverbindungen als Ausgangsmaterial, die thermisch in Zinkoxid überführt werden können, wie zum Beispiel Zinkhydroxid, Zinkoxalat oder Zinkcarbonat. Nachteilig bei nasschemischen Methode ist gewöhnlich, dass die erzeugten Zinkoxidpartikel zu größeren Einheiten agglomerieren, die speziell in kosmetischen Anwendungen unerwünscht sind. Ferner sind 15 Verunreinigungen durch Prozess- und Ausgangsmaterialien nicht oder nur sehr schwierig aus dem fertigen Produkt zu entfernen.

20

Der Prozess, gewöhnlich als batch-Prozess ausgeführt, umfasst Filtration, Trocknung und gegebenenfalls Vermahlung der Partikel und ist relativ kostenintensiv ist.

25

Gasphasenprozesse oder pyrogene Prozesse ermöglichen einen kostengünstigeren Prozess. Hierzu zählen der französische und amerikanische Prozess, nach denen Zinkoxid großtechnisch hergestellt werden kann.

30 Bei beiden Prozessen erfolgt eine Oxidation von Zinkdampf. Nachteilig hierbei ist die Bildung großer Aggregate aus Primärpartikeln und eine niedrige BET-Oberfläche.

Der Stand der Technik beschreibt verschiedene Möglichkeiten, der Gasphasensynthese mit dem Ziel eine

höhere BET-Oberfläche, eine bessere Transparenz und einen höheren UV-Schutz zu erzielen. Letztendlich haben alle diese Versuche die Oxidation von Zinkdampf gemeinsam.

JP 56-120518 beschreibt die Oxidation von Zinkdampf mit 5 Luft oder Sauerstoff unter der Bildung von nicht aggregierten, nadelförmigen Zinkoxidpartikeln. Diese sind oft nur schwierig in Sonnenschutzformulierungen einzuarbeiten.

US 6,335,002 beschreibt die Oxidation von Zinkdampf mit 10 Luft oder Sauerstoff. Durch Variation der Prozessparameter sollen Primärpartikel von Zinkoxid mit weitestgehend isotroper Form und niedrigem Aggregationsgrad gebildet werden. In den erfindungsgemäßen Beispielen zu US 6,335,002 liegen die Aggregatdurchmesser zwischen 0,47 und 0,55  $\mu\text{m}$ . 15 Das Zinkoxidpulver weist eine BET-Oberfläche zwischen 10 und 200  $\text{m}^2/\text{g}$  und eine Stampfdichte von 4 bis 40 ml/g auf.

Die Oxidation des Zinkdampfes erfolgt in einer Atmosphäre aus einem oxidierenden Gas welches Sauerstoff und Wasserdampf enthält. Eine solche Atmosphäre kann auch 20 erzeugt werden durch Verbrennung eines sauerstoffhaltigen Gases mit Wasserstoff oder Propan, wobei ein Überschuss an Sauerstoff verwendet wird. Zinkdampf sowie das Gemisch Sauerstoff/Wasserdampf werden getrennt mittels Düsen in einen Reaktor eingedüst, in dem die Oxidation stattfindet.

25 Insgesamt bietet der Stand der Technik, unabhängig von der Herstellung, zahlreiche Arten von Zinkoxid in Form von Nadel-, Kugel-, Tetraeder-, Stäbchen und Flockenformen, wie zum Beispiel in US 5,441,226 ausgeführt wird.

Der Stand der Technik zeigt das rege Interesse an Zinkoxid, 30 insbesondere in seiner Anwendung als UV-Schutz in Sonnenschutzformulierungen.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Zinkoxidpulver bereitzustellen, welches die Nachteile des Standes der Technik vermeidet. Insbesonders soll es eine hohe Transparenz bei gutem UV-Schutz aufweist. Es soll sich ferner gut in Dispersionen einarbeiten lassen. Des weiteren besteht die Aufgabe ein Verfahren zur Herstellung von Zinkoxidpulver bereitzustellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein pyrogen hergestelltes Zinkoxidpulver mit einer BET-Oberfläche zwischen 10 und 10 200 m<sup>2</sup>/g, dadurch gekennzeichnet, dass

- es in Form von Aggregaten vorliegt, wobei
- die Aggregate aus Partikeln mit unterschiedlicher Morphologie aufgebaut sind,

und wobei die Aggregate zu

15

- 0-10% in einer kreisartigen Form,
- 30-50% in einer ellipsoiden Form,
- 30-50% in einer linearen Form,
- 20-30% in einer verzweigten Form vorliegen.

Dabei sind unter Partikeln im Sinne der Erfindung, solche 20 zu verstehen, die im pyrogenen Herstellprozess primär gebildet werden. Diese lagern sich noch während der Reaktion unter Bildung von Sinterflächen zu Aggregaten zusammen. Dabei ist wesentlich, dass diese Aggregate aus Partikeln mit unterschiedlicher Morphologie aufgebaut sind. 25 Laut Definition setzt sich ein Aggregat aus gleichen oder annähernd gleichen Partikeln, den Primärpartikeln, zusammen (DIN 53206).

Das erfindungsgemäße Zinkoxidpulver weist dagegen Aggregate 30 auf, die aus Partikeln unterschiedlicher Morphologie bestehen, und daher nicht als Primärpartikel bezeichnet werden. Unter Morphologie sind sowohl isotrope wie anisotrope Partikel zu verstehen. Es können beispielsweise kugelförmige oder weitestgehend kugelförmige Partikel,

knollenförmige Partikel, stäbchenförmige Partikel oder nadelförmige Partikel sein. Wesentlich ist, dass die Aggregate aus unterschiedlichen Partikeln bestehen und diese Partikel durch Sinterflächen miteinander verbunden sind.

5 Die BET-Oberfläche des erfindungsgemäßen Pulvers kann zwischen 20 und 60  $\text{m}^2/\text{g}$  liegen.

Die Aggregate des erfindungsgemäßen Zinkoxidpulvers liegen in kreisartigen, ellipsoiden, linearen und verzweigten Formen vor. Die Figuren 1a-c zeigen typische Formen 10 ellipsoider, linearer und verzweigter Aggregate des erfindungsgemäßen Zinkoxidpulvers.

Bevorzugt können Zinkoxidpulver sein, die einen annähernd gleich großen Anteil von 30-40% an ellipsoiden und linearen Formen und einen kleineren Anteil an verzweigten Formen von 15 20-25% und von kreisartigen Formen von 2-6% aufweisen.

Figur 2 zeigt eine TEM-Aufnahme des erfindungsgemäßen Pulvers, die Figuren 3a-d zeigen jeweils ein lineares, verzweigtes, ellipsoides und kreisförmiges Aggregat dieses Pulvers.

20 Ferner kann das erfindungsgemäße Zinkoxidpulver eine Stampfdichte, bestimmt nach DIN ISO 787/11, von mindestens 150 g/l aufweisen. Besonders bevorzugt kann eine Stampfdichte zwischen 250 und 350 g/l sein.

25 Weiterhin ist es möglich, dass das erfindungsgemäße Zinkoxidpulver aus Aggregaten besteht, die eine mittlere, projizierte Aggregatfläche von weniger als 10000  $\text{nm}^2$ , einen äquivalenten Kreisdurchmesser (ECD) von weniger als 100 nm und einen mittleren Umfang von weniger als 600 nm aufweisen. Diese Größen können durch Bildanalyse von ca. 30 1000 bis 2000 Aggregaten aus TEM-Aufnahmen erhalten werden.

Besonders bevorzugt können Zinkoxidpulver mit einer mittleren, projizierten Aggregatfläche von 2000 bis 8000  $\text{nm}^2$ , einem äquivalenten Kreisdurchmesser (ECD) zwischen 25

und 80 nm und einem mittleren Umfang zwischen 200 und 550 nm, sein.

Besonders bei Verwendung von Zinkoxidpulver in kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen ist es wichtig  
5 schädliche Verunreinigungen zu minimieren. Hierzu gehören vor allem Blei, Cadmium, Arsen, Eisen, Antimon und Quecksilber.

Das erfindungsgemäße Zinkoxidpulver kann Anteile, bezogen auf Zinkoxid, an Blei von höchstens 20 ppm, an Arsen von  
10 höchstens 3 ppm, an Cadmium von höchstens 15 ppm, an Eisen höchstens 200 ppm, an Antimon höchstens 1 ppm und an Quecksilber von höchstens 1 ppm, aufweisen.

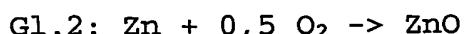
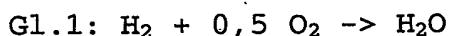
Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Zinkoxidpulvers, welches  
15 dadurch gekennzeichnet, dass

- ein Ausgangsgemisch enthaltend Zinkdampf, ein Brenngas und die Reaktionsprodukte aus der Oxidation des Brenngases mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas,
- 20 - in einer Flamme mit einem sauerstoffhaltigen Gas in einer Oxidationszone reagieren lässt,
- das heiße Reaktionsgemisch in einer Quenchzone abkühlt und den Feststoff vom Gasstrom abtrennt, wobei
- 25 - in der Oxidationszone der Anteil an Sauerstoff größer ist als der zur vollständigen Oxidation von Brenngas und Zinkdampf notwendig ist.

Dabei ist die Art der Bereitstellung des Zinkdampfes nicht beschränkt. Beispielsweise kann Zinkpulver oder eine andere  
30 Zinkverbindung, welche bei einer thermischen Behandlung Zink ergibt, in einem Verdampfer verdampft werden und mittels eines Inertgasstromes in die das Ausgangsgemisch enthaltende Vorrichtung eindosiert werden. Weiterhin enthält das Ausgangsgemisch ein Brenngas, welches

Wasserstoff, Methan, Ethan oder Propan oder ein Gemisch hiervon sein kann, wobei Wasserstoff bevorzugt wird. Im Ausgangsgemisch sind weiterhin Wasserdampf und/oder Kohlendioxid, die Reaktionsprodukte aus der Verbrennung des 5 Brenngases, vorhanden. Bevorzugt kann das Ausgangsgemisch Wasserdampf enthalten.

Das Gemisch aus Zinkdampf, Brenngas und Wasserdampf oder Wasserdampf/Kohlendioxid, sowie andere, inerte Gase, beispielsweise Stickstoff, wird in eine Oxidationszone 10 überführt, wo es in einer Flamme mit einem sauerstoffhaltigen Gas in einer Oxidationszone reagiert. In der Oxidationszone ist der Anteil an Sauerstoff größer als zur vollständigen Oxidation von Brenngas und Zinkdampf notwendig ist. In der Oxidationszone finden parallel die 15 Oxidation des Brenngases, am Beispiel Wasserstoff, nach Gl.1, und des Zinkdampfes, nach Gl.2, statt.



20 Figur 4 zeigt schematisch den Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens. Es gilt: A = Ausgangsgemisch; B = Oxidationszone; C = Quenchzone; D = Abtrennung Feststoff; 1 = Zinkdampf; 2 = Brenngas; 3 = Wasser oder Wasser/Kohlendioxid; 4 = Oxidationsluft; 5 = Quenchnluft. 25 Obwohl bei der Oxidation des Brenngases in der Oxidationszone Wasser gebildet wird, hat es sich als wesentlich zur Bildung der erfindungsgemäßen Zinkoxidpartikel herausgestellt, dass im Ausgangsgemisch Wasser und/oder Kohlendioxid vorhanden ist. Bevorzugt ist 30 Wasser. Wasser und/oder Kohlendioxid können beispielsweise aus der Oxidation eines Brenngases mit Sauerstoff resultieren.

Das molare Verhältnis Wasser zu Zinkdampf kann bevorzugt 15:1 bis 35:1 und besonders bevorzugt 20:1 bis 30:1 35 betragen.

Weiterhin ist es vorteilhaft, wenn im Ausgangsgemisch das molare Verhältnis von Brenngas zu Zinkdampf 5:1 bis 25:1 ist. Besonders vorteilhaft ist ein Verhältnis von 10:1 bis 20:1.

- 5 Beim Eintritt des Ausgangsgemisches in die Oxidationszone kann es vorteilhaft sein, wenn das molare Verhältnis Sauerstoff zu Brenngas zwischen 3:1 und 20:1 beträgt. Besonders vorteilhaft kann ein Verhältnis von 6:1 bis 15:1 sein.
- 10 Beim Eintritt des Ausgangsgemisches in die Oxidationszone kann es weiterhin vorteilhaft sein, wenn das molare Verhältnis Sauerstoff zu Zinkdampf zwischen 5:1 und 30:1 beträgt. Besonders vorteilhaft kann ein Verhältnis von 10:1 bis 20:1 sein.
- 15 Die Temperatur des Ausgangsgemisches kann zwischen 920°C und 1250°C liegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann Zinkdampf in einer reduktiven Verdampfungszone erhalten werden, indem man Zinkpulver

- 20 mittels eines Inertgasstromes in einem zentral angeordneten Rohr mittels einer um das zentral angebrachte Rohr angeordneten Flamme, die durch Reaktion eines Brenngases und einem sauerstoffhaltigen Gas erzeugt wird, verdampft, wobei das Brenngas gegenüber dem Sauerstoffanteil des sauerstoffhaltigen Gases stöchiometrisch im Überschuss vorliegt.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird das zentral angeordnete Rohr so justiert, dass ein Kontakt mit der Flamme vermieden wird.

- 30 Unter einer reduktiven Verdampfungszone im Sinne der Erfindung ist eine Zone zu verstehen, in der eine Atmosphäre mit einem Unterschuss an Sauerstoff herrscht. Damit wird verhindert, dass das Zinkpulver bereits vor der Verdampfung oxidiert werden kann.

Das molare Verhältnis von Brenngas zu Sauerstoffanteil des sauerstoffenthaltenden Gases in der reduktiven Verdampfungszone kann bevorzugt zwischen 1,5:1 und 3,5:1 und besonders bevorzugt zwischen 2:1 und 2,5:1 liegen.

5 Gegenstand der Erfindung ist ein weiteres Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Zinkoxidpulvers, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass

- Zinkpulver innerhalb eines Reaktors verdampft und zu Zinkoxid oxidiert wird, wobei
- 10 - man in einer reduktiven Verdampfungszone Zinkpulver mit Hilfe eines Inertgasstromes in ein zentral angeordnetes Rohr, welches in die Verdampfungszone des Reaktors hineinragt, dosiert,
- mittels einer extern angeordneten Flamme, die durch Reaktion eines Brenngases mit einem
- 15 - sauerstoffhaltigen Gas erzeugt wird, verdampft, wobei Brenngas und das sauerstoffhaltige Gas in konzentrisch um das Zentralrohr angeordneten Rohren zugeführt werden, und
- wobei das zentral angeordnete Rohr länger ist als die konzentrisch um dieses angeordnete Rohre, und
- wobei das Brenngas gegenüber dem Sauerstoffanteil des sauerstoffhaltigen Gases stöchiometrisch im Überschuss vorliegt,
- 20 - und nachfolgend in den Gasstrom aus der reduktiven Verdampfungszone einen Überschuss an Sauerstoff in Form eines Sauerstoff enthaltenden Gases eindosiert, dass das überschüssige Brenngas und der Zinkdampf aus der Verdampfungszone in der
- 25 - Oxidationszone vollständig oxidiert werden,
- anschließend das heiße Reaktionsgemisch in einer Quenchzone abkühlt und den Feststoff vom Gasstrom abtrennt.

Figur 5 zeigt schematisch die Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens: Dabei gilt: A = reduktive Verdampfungszone, B = Oxidationszone; C = Quenchzone; 1 = Zinkpulver + Inertgas; 2 = Brenngas, bevorzugt Wasserstoff; 5 3 = Luft; 4 = Oxidationsluft; 5 = Quenchluft.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bevorzugt so ausgeführt werden, dass das molare Verhältnis von Brenngas zu Sauerstoffanteil des sauerstoffhaltenden Gases in der reduktiven Verdampfungszone zwischen 1,5:1 und 3,5:1 % 10 liegt. Besonders bevorzugt kann dieses Verhältnis zwischen 2:1 bis 2,5:1 liegen.

Weiterhin kann es bevorzugt so werden, dass beim Eintritt in die Oxidationszone das molare Verhältnis Sauerstoff zu Brenngas bevorzugt zwischen 3:1 und 20:1 und besonders 15 bevorzugt 6:1 bis 15:1 liegt.

Weiterhin kann es vorteilhaft sein, dass beim Eintritt in die Oxidationszone das molare Verhältnis Sauerstoff zu Zinkdampf zwischen 5:1 und 30:1 beträgt. Besonders vorteilhaft kann ein Verhältnis von 10:1 bis 20:1 sein.

20 Zur Erzielung von hohen Reinheiten des Zinkoxidpulvers ist es vorteilhaft, von einer hohen Reinheit des eingesetzten Zinkpulvers auszugehen.

Unter einer hohen Reinheit ist eine Reinheit von wenigstens 25 99%, bei besonderen Anforderungen von einer Reinheit von wenigstens 99,9%, zu verstehen. Insbesonders bei einem Zinkoxidpulver zur kosmetischen oder pharmazeutischen Verwendung, ist auf die Anteile an Blei (höchstens 20 ppm), an Arsen (höchstens 3 ppm), an Cadmium (höchstens 15 ppm), an Eisen (höchstens 200 ppm), an Antimon (höchstens 1 ppm) 30 und an Quecksilber (höchstens 1 ppm) zu achten.

Bei den erfindungsgemäßen Verfahren wird eine Temperatur des zu oxidierenden Gemisches beim Eintritt in die Oxidationszone bevorzugt, die zwischen 920°C und 1250°C liegt.

Weiterhin kann es von Vorteil sein, die Verweilzeit des Reaktionsgemisches in der Oxidationszone auf 5 Millisekunden bis 200 Millisekunden zu begrenzen, wobei ein Bereich zwischen 10 Millisekunden und 30 Millisekunden 5 besonders von Vorteil sein kann.

Die Temperatur in der Quenchzone unmittelbar vor Zugabe der Quenchluft kann bevorzugt zwischen 600°C und 850°C und die Abkühlrate in der Quenchzone zwischen 1000 Kelvin/Sekunde und 50000 Kelvin/Sekunde liegen.

10 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung des erfindungsgemäßen Zinkoxidpulvers als Bestandteil in Sonnenschutzmitteln zum Schutz vor UV-Strahlung, als Vulkanisationshilfsmittel, in Kunststoffen und Lacken als UV-Absorber, als Vernetzer bzw. Katalysator bei der 15 Aushärtung oder Polymerisation von Kunststoffen bzw. Kunststoffmonomeren, in Kunstharzen, in pharmazeutischen und kosmetischen Zubereitungen als pilz- oder bakterienabweisender Zusatz, zur Herstellung von Keramiken, als Katalysator oder Katalysatorträger.

**Beispiele:****Analysenverfahren**

Die BET-Oberfläche wird bestimmt nach DIN 66131.

Die TEM-Aufnahmen werden mit einem Hitachi TEM-Gerät, Typ  
5 H-75000-2 erhalten. Mittels CCD-Kamera des TEM-Gerätes und  
anschliessender Bildanalyse werden ca. 1000 bis 2000  
Aggregate ausgewertet. Die Definition der Parameter erfolgt  
nach ASTM3849-89. Die Formanalyse der Aggregate nach  
kreisförmig, ellipsoid, linear und verzweigt, erfolgt nach  
10 Herd et al., Rubber, Chem. Technol. 66 (1993) 491.  
Die Stampfdichte wird bestimmt nach DIN ISO 787/11.

**Beispiel 1:**

Beispiel 1 wird in einem Reaktor gemäß Figur 4  
15 durchgeführt.

Zinkpulver (510 g/h) wird mittels eines Stickstoffstromes  
(4,2 Nm<sup>3</sup>/h) in eine reduktive Verdampfungszone überführt,  
wo eine Wasserstoff-/Luftflamme (Wasserstoff: 4,0 Nm<sup>3</sup>/h,  
Luft: 8,0 Nm<sup>3</sup>/h) brennt. Dabei wird das Zinkpulver  
20 verdampft.

Das Reaktionsgemisch aus Zink-Dampf, Wasserstoff,  
Stickstoff und Wasser strömt in die Oxidationszone, in der  
20 Nm<sup>3</sup>/h Luft zugegeben wird.

Die Temperatur T1 vor Zugabe der Oxidationsluft beträgt  
25 956°C. Anschließend werden und 10 Nm<sup>3</sup>/h Quencluft  
zugegeben. Die Temperatur T2 vor Zugabe der Quencluft  
beträgt 648°C. Das erhaltene Zinkoxidpulver wird durch  
Filtration vom Gasstrom abgetrennt.

Die Beispiele 2 bis 4 werden analog Beispiel 1  
30 durchgeführt. Die Verfahrensparameter sind Tab. 1 zu  
entnehmen.

**Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel):**

Zinkpulver (250 g/h) wird mittels eines Stickstoffstromes (1,5 Nm<sup>3</sup>/h) in eine Verdampfungszone überführt, wo eine Wasserstoff-/Luftflamme (Wasserstoff: 4,25 Nm<sup>3</sup>/h, Luft: 5 8,40 Nm<sup>3</sup>/h) brennt. Dabei wird das Zinkpulver verdampft. Das Reaktionsgemisch aus Zink-Dampf, Wasserstoff, Stickstoff und Wasser wird anschließend in einer Nucleirungszone durch Zudosieren von 1 Nm<sup>3</sup>/h Stickstoff auf eine Temperatur von 850°C abgekühlt. Anschliessend werden 10 5 m<sup>3</sup>/h Oxidationsluft und 34 Nm<sup>3</sup>/h Quenchluft zugegeben, wobei die Reaktionstemperatur auf Werte von weniger als 400°C zurückgeht. Das erhaltene Zinkoxidpulver wird durch Filtration vom Gasstrom abgetrennt.

Beispiel 5 ist der Patentanmeldung mit der Anmelde-Nummer 15 DE 10212680 vom 22.03.2002 zu entnehmen.

**Beispiel 6 (Vergleichsbeispiel)** ist ein kommerziell erhältliches Zinkoxid-Pulver der Fa. Nanophase, NanoTek® Zinc Oxide 99+%.

20 Die Verfahrensparameter zur Herstellung der Zinkoxidpulver aus den Beispielen 1 bis 4 sind Tab. 1 zu entnehmen. Die physikalisch-chemischen Daten der Zinkoxidpulver aus den Beispielen 1 bis 6 sind Tab. 2 zu entnehmen.

25 Tab. 2 zeigt, dass die erfindungsgemäßen Pulver aus den Beispielen 1 bis 4 die beanspruchte Verteilung der Aggregatformen in kreisförmige, lineare, verzweigte und ellipsoide Formen aufweisen. Das Pulver aus dem Vergleichsbeispiel 5 und 6 zeigen diese Verteilung nicht.

Der äquivalente Kreisdurchmesser (ECD) der 30 erfindungsgemäßen Pulver aus den Beispielen 1 bis 4 weist weniger als 100 nm, der mittleren Aggregatumfang weniger als 600 nm und die mittlere Aggregatfläche weniger als 7500 nm<sup>2</sup>.

Die Figuren 3a-d zeigen jeweils ein lineares, verzweigtes, ellipsoides und kreisförmiges Aggregat des Pulvers aus Beispiel 3.

Das erfundungsgemäße Pulver lässt sich gut in  
5 Sonnenschutzformulierungen einarbeiten. Es zeigt eine hohe  
Transparenz und einen hohen UV-Schutz.

Tab.1: Verfahrensparameter bei der Herstellung von ZnO

Beispiel		1	2	3	4
<b>Reduktive Verdampfungszone</b>					
Zn-Pulver	g/h mol/h	510 7,80	500 7,65	520 7,95	250 3,82
H <sub>2</sub>	Nm <sup>3</sup> /h mol/h	4,0 178,45	4,0 178,45	5,0 223,06	4,0 178,45
Luft	Nm <sup>3</sup> /h mol O <sub>2</sub> /h	8,0 74,95	6,8 49,65	10,0 93,69	8,0 74,95
H <sub>2</sub> O aus H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	mol/h	178,45	178,45	223,06	178,45
Trägergas N <sub>2</sub>	Nm <sup>3</sup> /h mol/h	4,2 187,37	4,20 187,37	4,2 187,37	5,0 223,11
Überschuss H <sub>2</sub>	mol/h	28,55	51,04	35,69	28,55
H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>		2,38	2,80	2,38	2,38
H <sub>2</sub> /Zn		13,27	15,00	16,26	27,06
H <sub>2</sub> O/Zn		22,87	23,33	28,04	46,66
Temperatur T1*	°C	956	980	1000	1060
<b>Oxidationszone</b>					
Luft	Nm <sup>3</sup> /h mol O <sub>2</sub> /h	20,0 187,37	16,0 149,90	15,0 140,53	25,0 233,82
O <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> **		13,13	5,87	7,88	16,41
O <sub>2</sub> /Zn**		24,02	19,60	17,67	61,24
Temperatur T2*	°C	648	718	746	758
<b>Quenchzone</b>					
Luft	Nm <sup>3</sup> /h mol/h	10,0 93,69	24,0 224,85	22,0 206,11	22,0 206,11

\* T1: Temperatur des Reaktionsgemisches unmittelbar vor Eintritt in die Oxidationszone; T2: Temperatur des Reaktionsgemisches unmittelbar vor Zugabe der Quenchluft;  
 \*\* O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>: stöchiometrisch notwendiger Anteil zur Oxidation von H<sub>2</sub>; O<sub>2</sub>/Zn: stöchiometrisch notwendiger Anteil zur Oxidation von Zn

Tab. 2: physikalisch-chemische Daten der Zinkoxidpulver

Beispiel	BET-Oberfläche m <sup>2</sup> /g	Erfindungsgemäße Beispiele				vergleichs- beispiele	
		1	2	3	4	5	6
Aggregate Anzahl	1877	1477	1147	2055	1466	1237	
Anteil Aggregate kreisförmig	4	3	5	9	7	10	
ellipsoid %	37	36	36	44	54	52	
linear	36	37	34	26	23	23	
verzweigt	23	24	25	21	16	19	
mittlere Aggregatfläche	nm <sup>2</sup>	4941	6835	7450	2470	15762	25360
Equivalent Circle Diameter Aggregate	nm	66	75	82	33	133	146
mittl. Aggregatumfang	nm	445	497	526	222	759	790
Stampfdichte	g/l	316	224	235	210	n.b.	n.b.

\*n.b. = nicht bestimmt;

**Patentansprüche**

1. Pyrogen hergestelltes Zinkoxidpulver mit einer BET-Oberfläche zwischen 10 und 200 m<sup>2</sup>/g, dadurch gekennzeichnet, dass

5     - es in Form von Aggregaten vorliegt, wobei  
      - die Aggregate aus Partikeln mit unterschiedlicher  
         Morphologie aufgebaut sind,  
      und wobei die Aggregate zu  
      - 0-10% in einer kreisartigen Form,  
10    - 30-50% in einer ellipsoiden Form,  
      - 30-50% in einer linearen Form,  
      - 20-30% in einer verzweigten Form vorliegen.

15    2. Pyrogen hergestelltes Zinkoxidpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Stampfdichte, bestimmt nach DIN ISO 787/11, bei mindestens 150 g/l liegt.

20    3. Pyrogen hergestelltes Zinkoxidpulver nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Aggregate

25    - eine mittlere, projizierte Aggregatfläche von weniger als 10000 nm<sup>2</sup>  
      - einen äquivalenten Kreisdurchmesser (ECD) von weniger als 100 nm und  
      - einen mittleren Umfang von weniger als 600 nm aufweisen.

30    4. Pyrogen hergestelltes Zinkoxidpulver nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Blei höchstens 20 ppm, an Arsen höchstens 3 ppm, an Cadmium höchstens 15 ppm, an Eisen höchstens 200 ppm, an Antimon höchstens 1 ppm und an Quecksilber höchstens 1 ppm beträgt.

5. Verfahren zur Herstellung des Zinkoxidpulvers gemäß der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass

ein Ausgangsgemisch enthaltend Zinkdampf, ein Brenngas und Wasserdampf oder ein Gemisch aus Wasserdampf und Kohlendioxid,

5 in einer Flamme mit einem sauerstoffhaltigen Gas in einer Oxidationszone reagieren lässt,

das heiße Reaktionsgemisch in einer Quenchzone abkühlt und den Feststoff vom Gasstrom abtrennt,

10 wobei in der Oxidationszone der Anteil an Sauerstoff größer ist, als der zur vollständigen Oxidation von Brenngas und Zinkdampf notwendig ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Zinkdampf in einer reduktiven Verdampfungszone erhalten wird, indem man Zinkpulver mittels eines Inertgasstromes in einem zentral angeordneten Rohr 15 mittels einer extern angeordneten Flamme, die durch Reaktion eines Brenngases und einem sauerstoffhaltigen Gas erzeugt wird, verdampft, wobei das Brenngas gegenüber dem Sauerstoffanteil des sauerstoffhaltigen Gases stöchiometrisch im Überschuss vorliegt.

20 7. Verfahren zur Herstellung des Zinkoxidpulvers gemäß der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdampfung von Zinkpulver und die Oxidation zu Zinkoxid innerhalb eines Reaktors durchgeführt werden, wobei

25 man in einer reduktiven Verdampfungszone Zinkpulver in einem zentral angeordneten Rohr mittels einer um das zentral angebrachte Rohr angeordneten Flamme, die durch Reaktion eines Brenngases mit einem sauerstoffhaltigen Gas erzeugt wird,

30 wobei Brenngas und das sauerstoffhaltige Gas in getrennten, konzentrisch um das Zentralrohr angeordneten Rohren zugeführt werden, und

wobei das Brenngas gegenüber dem Sauerstoffanteil des sauerstoffhaltigen Gases stöchiometrisch im Überschuss vorliegt,

5 und nachfolgend in den Gasstrom aus der reduktiven Verdampfungszone einen Überschuss an Sauerstoff in Form eines Sauerstoff enthaltenden Gases eindosiert, dass das überschüssige Brenngas und der Zinkdampf aus der Verdampfungszone in der Oxidationszone vollständig oxidiert werden,

10 anschließend das heiße Reaktionsgemisch in einer Quenchzone abkühlt und den Feststoff vom Gasstrom abtrennt.

8. Verwendung des pyrogen hergestellten Zinkoxidpulvers nach den Ansprüchen 1 bis 4 als Bestandteil in  
15 Sonnenschutzmitteln zum Schutz vor UV-Strahlung, als Vulkanisationshilfsmittel, in Kunststoffen und Lacken als UV-Absorber, als Vernetzer bzw. Katalysator bei der Aushärtung oder Polymerisation von Kunststoffen bzw. Kunststoffmonomeren, in Kunsthärzen, in  
20 pharmazeutischen und kosmetischen Zubereitungen als pilz- oder bakterienabweisender Zusatz, zur Herstellung von Keramiken, als Katalysator oder Katalysatorträger.

**Zusammenfassung****Zinkoxidpulver**

5 Pyrogen hergestelltes Zinkoxidpulver mit einer BET-Oberfläche zwischen 10 und 200 m<sup>2</sup>/g., welches in Form von Aggregaten vorliegt, wobei die Aggregate aus Partikeln mit unterschiedlicher Morphologie aufgebaut sind, und wobei die Aggregate zu 0-10% in einer kreisartigen Form, zu 30-50% in einer ellipsoiden Form, zu 30-50% in einer linearen Form und zu 20-30% in einer verzweigten Form vorliegen.

Es wird hergestellt, indem man ein Ausgangsgemisch enthaltend Zinkdampf, ein Brenngas und Wasserdampf oder ein Gemisch aus Wasserdampf und Kohlendioxid, in einer Flamme mit einem sauerstoffhaltigen Gas in einer Oxidationszone reagieren lässt, das heiße Reaktionsgemisch in einer Quenchzone abkühlt und den Feststoff vom Gasstrom abtrennt, wobei in der Oxidationszone der Anteil an Sauerstoff größer ist, als der zur vollständigen Oxidation von Brenngas und Zinkdampf notwendig ist. Das Zinkoxidpulver kann als Bestandteil in Sonnenschutzmitteln zum Schutz vor UV-Strahlung eingesetzt werden.

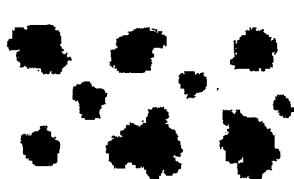


Fig. 1a



Fig. 1b

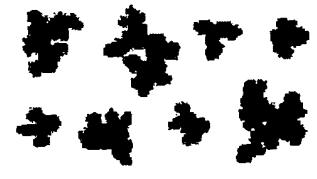


Fig. 1c

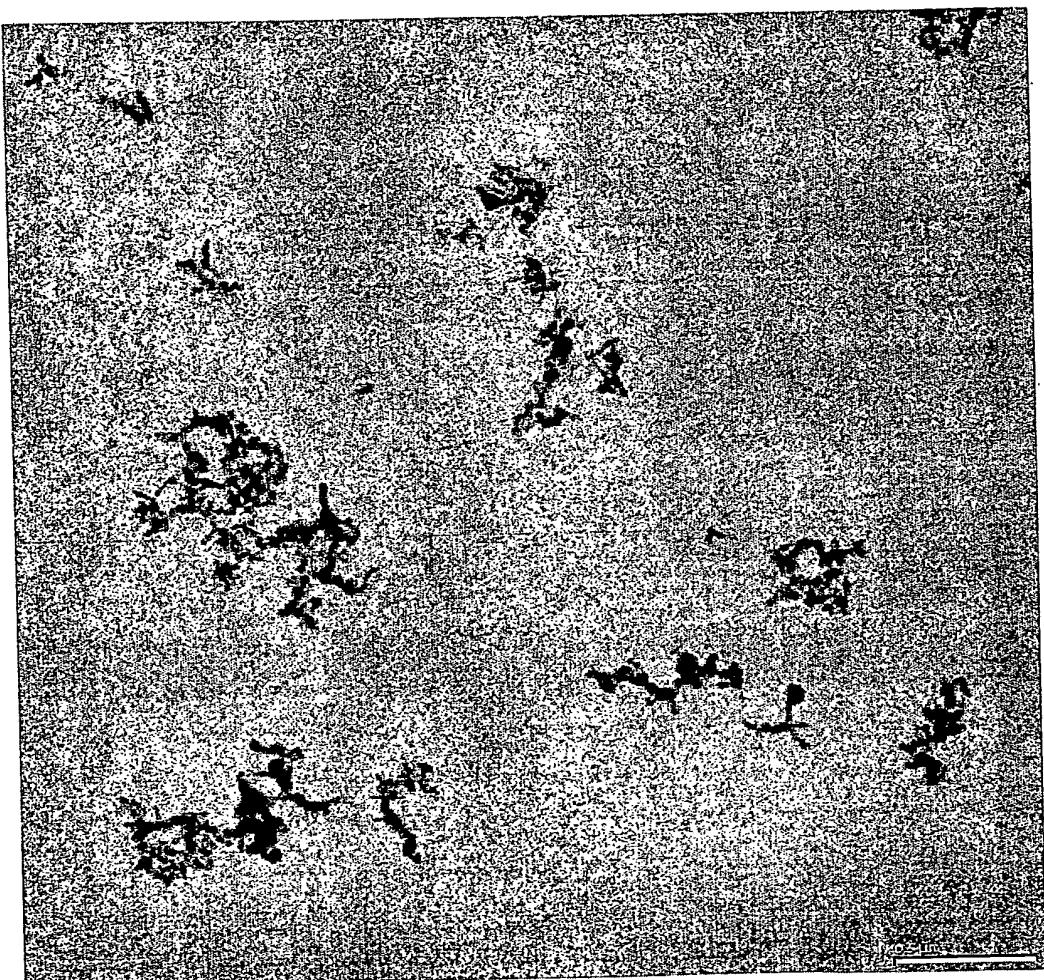
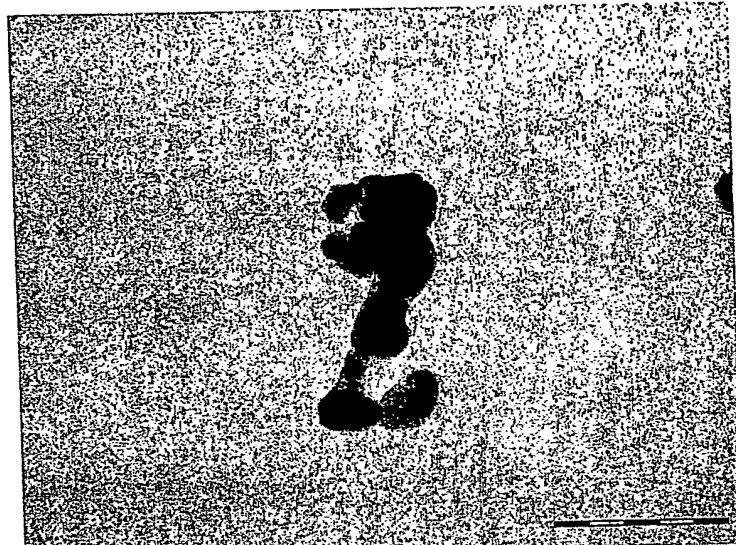


Fig. 2



300000:1

100nm

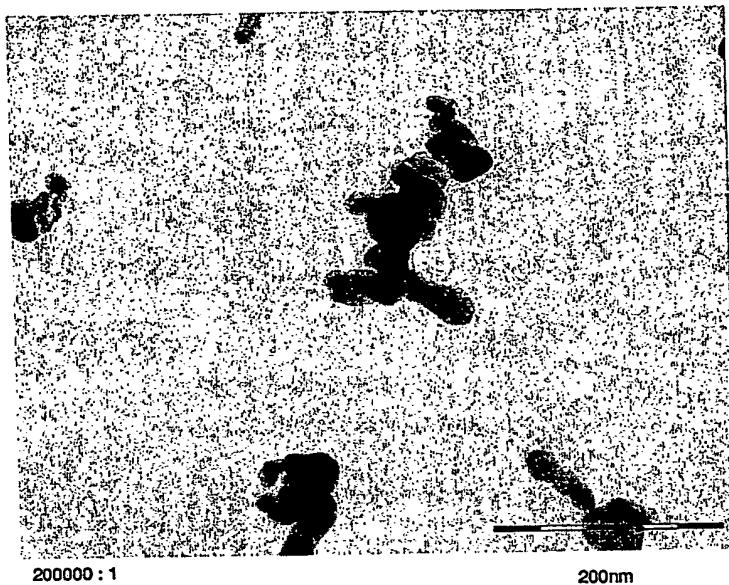
**Fig. 3a**



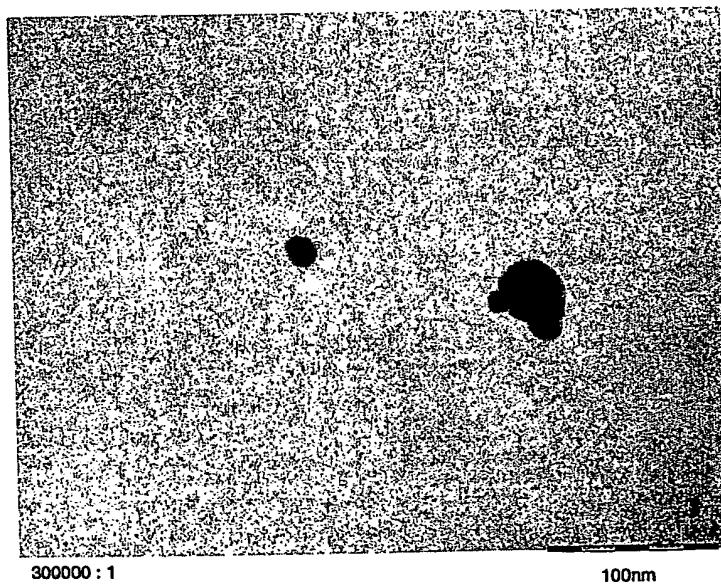
200000:1

200nm

**Fig. 3b**



**Fig. 3c**



**Fig. 3d**

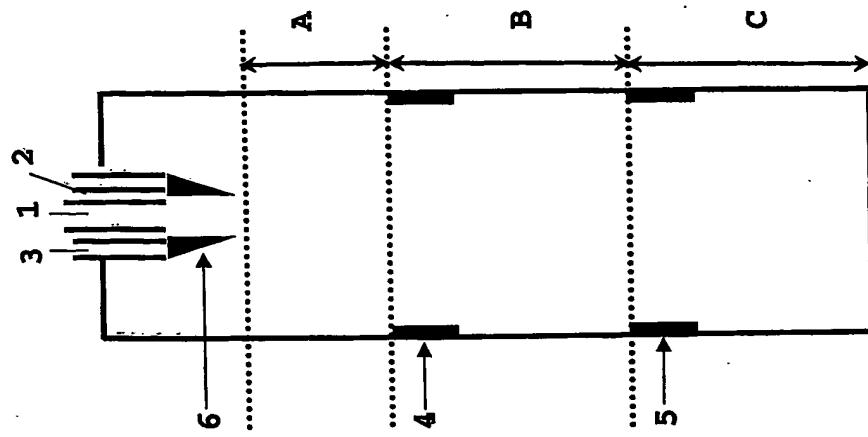


Fig. 5

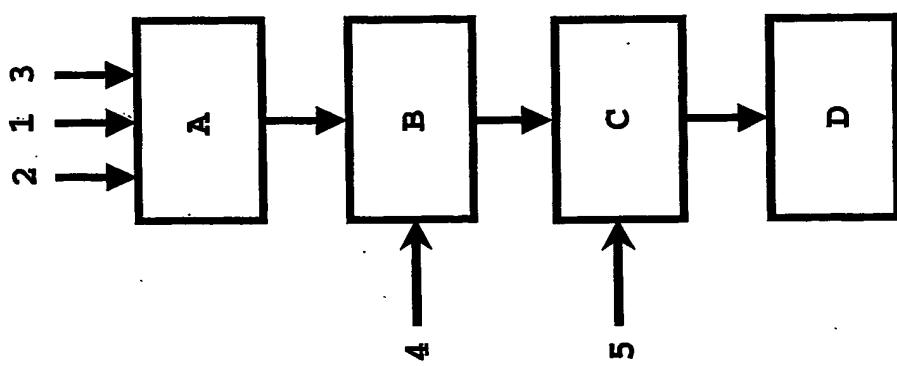


Fig. 4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**